ZUR KONSTITUTION DES DIMOLEKULAREN BENZOYLCYANIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

AGAD. LUDWIG BAT. BIBL.

VON

Albert Pillow

aus Jarroweyah (Victoria-Australien).

Tag der Promotion: 4. August 1908.

Referenten:
Prof. Dr. E. Fischer.
Prof. Dr. W. Nernst.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meinen Eltern.

Theoretischer Teil.

Zwei Eigenschaften sind es, die den Cyanverbindungen unter den zahlreichen Typen der organischen Chemie eine Sonderstellung verschaffen: Einmal ihre ausgeprägte Fähigkeit, in isomeren Verbindungen aufzutreten, und ferner ihre große Neigung zur Polymerisation.

Die Stammsubstanz der Cyanverbindungen, die Blausäure, ist nur in einer Form bekannt, doch sprechen die Reaktionen der freien Säure sowie ihrer Salze bald für die eine, bald für die isomere Form; wiederum lassen sich Beispiele anführen, wobei der Cyanwasserstoff sich wie ein Gemisch von beiden Formen verhält.

Die Untersuchung der Cyanverbindungen wird häufig noch dadurch erschwert, daß die eine Form sehr leicht in die andere übergeht. So verwandelt sich bekanntlich Äthylisocyanid bei 240° C. in Propionnitril, und Allylrhodanid schon bei einmaligem Destillieren in Allylsenföl.

Diese Erfahrung zeigt, daß man nicht berechtigt ist, aus dem Übergang z. B. der cyansauren Salze in Isocyansäureester für die ersteren die Strukturformel CO:N.K abzuleiten; es wäre sehr gut möglich, daß primär die normalen Cyansäureester entstehen, sich aber viel leichter als die Rhodanide in die Isoform umwandeln.

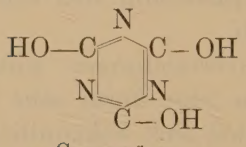
Noch charakteristischer ist für die Cyanverbindungen die bereits oben erwähnte Neigung, in polymere Formen überzugehen. Hierbei scheint im allgemeinen die Bildung eines aus drei Molekülen bestehenden Komplexes bevorzugt zu sein, doch sind auch dimolekulare Modifikationen be-

kannt. So stellt das Äthylcyanid $C_2H_5.CN$ ein Beispiel für eine derartige successive Polymerisation dar, denn es existiert als:

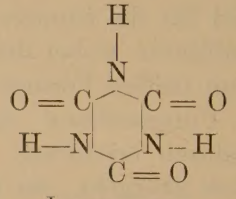
$C_2H_5.CN$; $(C_2H_5.CN)_2$; $(C_2H_5.CN)_3$
einfach dimolekular trimolekular.

Die trimolekularen Modifikationen entstehen in der Regel aus den entsprechenden einfachen Cyanverbindungen direkt durch Polymerisationsprozesse, und werden zuweilen durch Erhitzen wieder in die einfachen Formen gespalten.

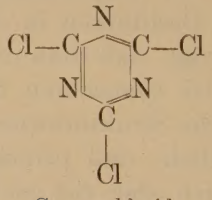
In Bezug auf die Konstitution der polymeren Cyanverbindungen lassen sich bestimmte Regeln bis jetzt mit völliger Sicherheit nicht aufstellen. Während man z. B. bei der Polymerisation der Nitrile die Entstehung von Alkylverbindungen des Tricyanrings erwarten sollte, zeigt sich, daß im allgemeinen durch Zusammenlagerung dreier Nitrilmoleküle der Pyrimidinring und nicht der Tricyanring zu Stande kommt. In anderen Fällen dagegen führt der Polymerisationsprozeß zu wahren Cyanurverbindungen, so bei der Polymerisation der Cyansäure und des Cyanchlorids:



Cyanursäure.



Isocyanursäure.

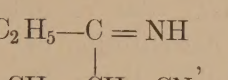


Cyanurchlorid.

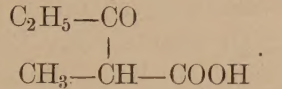
Einem wiederum völlig andern Verbindungstypus entsprechen die dimolekularen Cyanide; so sind die dimolekularen Nitrile nach v. Meyer[1]) als Imidnitrile von Ketonsäuren

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **38**, 336.

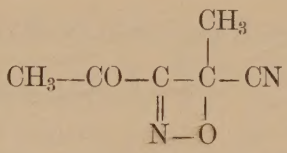
aufzufassen, z. B. das dimolekulare Äthylcyanid als das Imidnitril:



der α-Propionyl-Propionsäure:



Eine andere Anschauung vertritt Bouveault[1]). Er glaubt, daß diese Verbindungen als innere Anhydride des Monoxims eines Oxy-α-Cyandiketons anzusprechen seien, und schreibt dem Diacetyl-dicyanid die Formel:



zu. Diese Vermutung bedarf jedoch noch der experimentellen Bestätigung.

Ein besonderes interessantes Beispiel für die erstaunliche Wandelungsfähigkeit der organischen Cyanide bietet das Benzoylcyanid, das bereits im Jahre 1832 von Liebig und Wöhler[2]) dargestellt wurde. Während dieser Körper monomolekular ist, gelang es Wache[3]) im Jahre 1889 durch Eintragen von metallischem Natrium in die ätherische Lösung dieses Cyanids eine Verbindung zu isolieren, der er, auf Grund ihrer Zusammensetzung und wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem Diacetyldicyanid die Formel eines dimolekularen Benzoylcyanids zuschrieb. Claisen[4]) hat später dieselbe Verbindung durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Blausäure erhalten, und endlich hat sie Nef[5]) durch Ein-

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] **9**, 576.
[2]) Annalen **3**, 267.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 260.
[4]) Berichte **31**, 1024.
[5]) Annalen **287**, 305.

wirkung von Kaliumcyanid auf Benzoylchlorid gewonnen. Demselben Forscher gelang die Auffindung eines trimolekularen Benzoylcyanids[1]), das er gelegentlich seiner Untersuchungen über die Konstitution der Blausäure erhalten hat.

Das monomolekulare Benzoylcyanid kennt man nur in einer Form, nämlich als normales Nitril der Benzoylameisensäure, $C_6H_5-CO-CN$. Das Isonitril $C_6H_5-CO-N=C$ ist nicht bekannt, und sehr wahrscheinlich im freien Zustande nicht existenzfähig. Man könnte seine Bildung bei der Einwirkung von Silbercyanid auf Benzoylbromid erwarten, doch entsteht hierbei das Tris-(benzoylcyanid). Das letztere hat Nef als Cyanurderivat angesprochen. Diese Behauptung ist indessen durch die Arbeiten von O. Diels und H. Stein[2]) widerlegt worden, indem bewiesen wurde, daß diesem Körper die Formel:

$$C_6H_5-CO-N=C-C=N-CO-C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |\quad\ |$$
$$\qquad\qquad\qquad N=C-CO-C_6H_5$$

zukommt.

Es war nun von Interesse festzustellen, in welcher Beziehung das dimolekulare Benzoylcyanid zu dem einfachen und dem trimolekularen steht, vor allem, ob es als Zwischenstufe bei dem Übergang von der einfachen in die Tribenzoylform aufzufassen ist.

Die zahlreichen Versuche, die zur Erforschung seiner Konstitution unternommen wurden, weisen eindeutig auf eine Formel hin, die — um Wiederholungen möglichst zu vermeiden — vorweg genommen sei:

$$C_6H_5-C-C\equiv N$$
$$\qquad\quad O\quad O$$
$$C_6H_5-C-N=C$$

Hiernach besteht der Komplex aus einem Nitrilmolekül, das durch ätherartige Sauerstoffbindung mit einem Molekül Isonitril verbunden ist.

---

[1]) Annalen **287**, 303.

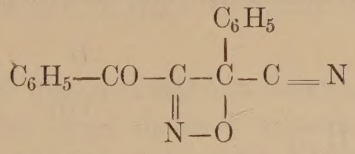
[2]) Berichte **40**, 1655.

Seine Bildung als Blausäure und Benzoylchlorid erklärt sich dann leicht durch die vorhin erwähnte Beobachtung, daß die Blausäure sich bei manchen Reaktionen wie ein Gemisch von Nitril und Isonitril verhält. Es entstehen dann Benzoylnitril und Benzoylisonitril neben einander; letzteres ist, wie oben erwähnt, für sich nicht beständig, und vereinigt sich sofort mit einem Molekül Nitril zu dem sehr beständigen dimolekularen Benzoylcyanid.

Der erste Schritt bei der Untersuchung war die noch ausstehende Feststellung der Molekulargröße. Diese wurde sowohl durch die Gefrierpunktserniedrigung in Benzol, wie durch die Siedepunktserhöhung in Aceton ermittelt. Die erhaltenen Zahlen beweisen, daß die dimolekulare Formel die richtige ist, und bestätigen dadurch die Wache'sche Vermutung.

Hierauf wurde die Verbindung zunächst auf das Vorhandensein von Ketogruppen untersucht. Bei dem Behandeln mit freiem Hydroxylamin tritt Zersetzung ein. Sogar bei gewöhnlicher Temperatur wird die Verbindung durch das genannte Reagens zerstört. Salzsaures Hydroxylamin scheint ohne jede Einwirkung zu sein.

Phenylhydrazin zersetzt das Bis-(benzoylcyanid) ebenfalls unter Blausäureentwicklung, doch konnte hierbei als Spaltungsprodukt das Benzoylphenylhydrazin isoliert werden. Aus diesen Versuchen darf man den Schluß ziehen, daß keine Ketongruppen vorhanden sind, und daß die Bouveault'sche Formel



zu verwerfen ist, denn danach müßte man die Entstehung eines Monoxims und eines Monophenylhydrazons erwarten.

Gegen oxydierende Einflüsse zeichnet sich das Bis-(benzoylcyanid) durch seine große Beständigkeit aus. Weder in wäßriger Suspension noch in Lösung wird es durch Stickoxyde oder Ozon verändert. Verdünnte Salpetersäure wirkt kaum ein. Konzentrierte Salpetersäure greift die Substanz wohl

an, aber erst in der Wärme und dann unter völliger Zersetzung des ganzen Moleküls.

Dagegen ist das Bisbenzoylcyanid sehr empfindlich gegen Alkalien[1]). Schon durch 5-prozentige Kalilauge tritt in der Kälte glatte Spaltung in Benzoesäure und Blausäure ein. Den gleichen Zerfall bewirkt eine verdünnte Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol in der Kälte.

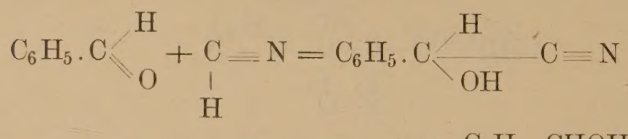
Um einen tieferen Blick in den Bau des Moleküls zu gewinnen, war diese Reaktion daher wenig geeignet. Dagegen hat die Einwirkung von Säuren, die in sehr charakteristischer Weise verläuft, zu dem gewünschten Ziele geführt.

Durch verflüssigten Chlorwasserstoff wird das Cyanid bereits bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, und man erhält Salmiak, Benzoesäure, und ein Produkt von der Formel

$$C_{15}H_{10}ONCl,$$

das aber wahrscheinlich das Endprodukt einer sekundären Reaktion ist. Völlig sicher konnte seine Struktur bisher nicht ermittelt werden.

Beim Erhitzen mit konzentrierter, wäßriger Salzsäure wird das Cyanid völlig gespalten. Man erhält als Spaltungsprodukte Ammoniak, Benzoesäure, Mandelsäure, und ein stickstofffreies Öl, das vielleicht ein Gemisch von Benzoesäure, Benzoylameisensäure und Benzaldehyd darstellt. Beim Destillieren zerfällt das Öl in Benzoesäure und Benzaldehyd, verhält sich also ähnlich wie Benzoylameisensäure. Die Mandelsäure entsteht dabei wohl durch Anlagerung von Blausäure an den primär gebildeten Benzaldehyd, und darauffolgende Verseifung:

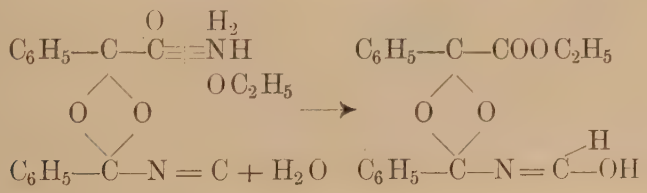


$$\longrightarrow C_6H_5 . CHOH . COOH.$$

Da bei allen diesen Reaktionen Blausäure auftrat, so lag die Vermutung nahe, daß in dem dimolekularen Cyanid unveränderte Nitril- oder Isonitrilgruppen vorlägen. Es mußte deshalb ein Weg zu deren Nachweis eingeschlagen

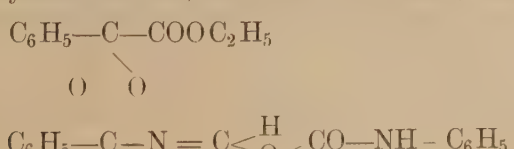
[1]) Vergl. Wache, Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 261.

werden. Der geeignetste erschien die von Claisen[1]) für die Veresterung von Nitrilen empfohlene Methode, und sie führte auch hier zum Ziel. Wird nämlich das Cyanid während einiger Tage bei 0° C mit alkoholischer Salzsäure behandelt, so erhält man einen stickstoffhaltigen Ester, worin also nur eine -CN-Gruppe durch die Carboxäthylgruppe .COOC_2H_5 ersetzt sein kann. Dieser Ester ist für die Beurteilung der Formel des Bisbenzoylcyanids von großer Wichtigkeit, und gewährte den ersten Einblick in die Struktur dieses Komplexes. Auch durch monatelanges Einwirken von alkoholischer Salzsäure wird nur die eine Nitrilgruppe verestert. Dieses Verhalten beweist, daß die beiden Cyangruppen verschieden sein müssen, und daß nur eine davon als Nitril vorhanden ist. Die Analyse zeigt nun, daß bei der Darstellung des Äthylesters zu gleicher Zeit ein Molekül Wasser angelagert wird, das auch beim Trocknen bei 120° C. nicht zu entfernen ist. Der Methylester wurde sogar bei 160° C. getrocknet, doch ließ sich auch in diesem Falle das Wasser nicht abspalten. Man muß also annehmen, daß das Wasser chemisch gebunden ist, und zwar kann es nur an die zweite Cyangruppe angetreten sein. Die Veresterung wird also durch die Gleichung;



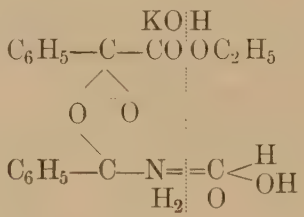
wiedergegeben.

Daß sich in diesem Ester ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom befindet, wird dadurch bestätigt, daß der Ester Phenylisocyanat addiert, wohl unter Bildung des Urethans:



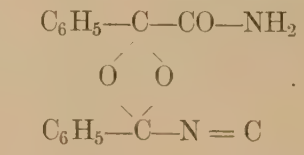
[1]) Berichte **12**, 629 [1879].

Endgültigen Aufschluß über die Konstitution des Esters erhält man durch die Verseifung mittels verdünnter Alkalien. Trägt man den trocknen Ester in eine Lösung von Kaliummethylat in Methylalkohol ein, so erfolgt zunächst klare Lösung; bald scheidet sich jedoch das Kaliumsalz der Benzoylameisensäure in quantitativer Menge ab. Aus dem Filtrat kann man Ameisensäure und Benzamid, neben kleinen Mengen Benzoesäure und Benzoesäuremethylester isolieren. Die beiden letzten Bestandteile entstammen dem primär gebildeten Benzamid. Die Aufspaltung des Esters verläuft also nach folgendem Schema:

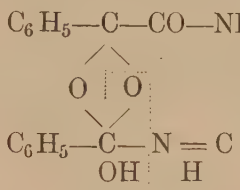


Auch das Anlagerungsprodukt von Phenylisocyanat an den Ester (Urethan oder Harnstoff) wird durch Kaliummethylat zerlegt, und man erhält Benzoylameisensäure, Benzoesäuremethylester, und einen Körper von der empirischen Formel $C_8H_7O_2N$. Molekular-Gewichtsbestimmungen zeigen jedoch, daß diesem Körper die dimolekulare Formel zukommt. Salzsäure spaltet diese Verbindung, $(C_8H_7O_2N)_2$, in Anilin und eine stickstofffreie, chlorhaltige Säure, von deren Konstitution bis jetzt eine klare Vorstellung nicht gewonnen wurde.

Konzentrierter Jodwasserstoff bewirkt bei dem Bisbenzoylcyanid lediglich eine Wasseranlagerung, die sich noch viel leichter durch ätherischen Chlorwasserstoff bewerkstelligen läßt. Die neue Verbindung hat zweifellos die Formel:

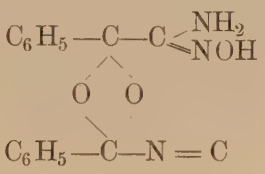


Wäre das Wasser an die Isonitrilgruppe getreten, so müßte man einen Ester identisch mit dem oben beschriebenen darstellen können. Alkoholische Salzsäure ist jedoch ohne jede Einwirkung auf diese Verbindung. Auch hier gibt die Verseifung Aufschluß. 5-prozentige Kalilauge bewirkt schon in der Kälte eine Zerlegung des Moleküls in Blausäure, Benzoesäure und Benzoylameisensäureamid, also:



Die Spaltungsprodukte werden in quantitativer Ausbeute erhalten.

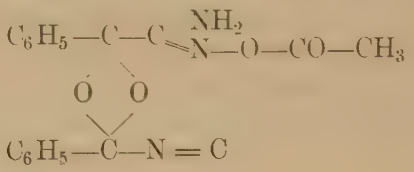
Durch freies Hydroxylamin wird das Benzoylcyanid bei gewöhnlicher Temperatur — wie bereits weiter oben erwähnt wurde — zersetzt, jedoch gelingt es, bei tiefer Temperatur einen Körper zu isolieren, der aber kein Oxim, sondern ein Anlagerungsprodukt von Hydroxylamin an das Cyanid darstellt, und die Formel:



besitzt. Es tritt also hierbei die Eigenschaft der Nitrile, Hydroxylamin anzulagern, zu Tage. Der entstandene Körper gehört zu der Klasse der Amidoxime, die von Tiemann[1]) und seinen Schülern eingehend untersucht worden sind. In der Tat zeigt die Verbindung die charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime: sie gibt die Eisenchloridreaktion, ist sehr unbeständig, die Lösung in Alkalien ist gelb bis rot, und wird durch Säuren farblos. Die Substanz besitzt sowohl

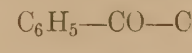
[1]) Berichte **17**, 126, 1686.

basischen, wie sauren Charakter, indem sie mit Säuren Salze bildet, und eine Acetylverbindung von der Formel:

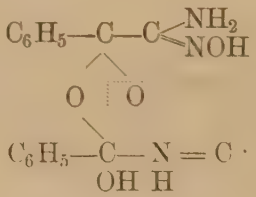


liefert.

Das Amidoxim wird durch verdünnte Kalilauge in der Kälte zerlegt, und man erhält als Spaltungsprodukte Blausäure, Benzoesäure, und ein Produkt von der Formel:

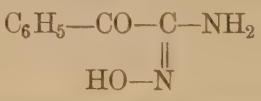


Dieser Vorgang ist leicht zu verstehen und vollzieht sich nach folgendem Schema:



Das erhaltene Produkt ist wiederum ein Amidoxim, und zeigt alle charakteristischen Reaktionen in noch höherem Maße, wie das vorher beschriebene.

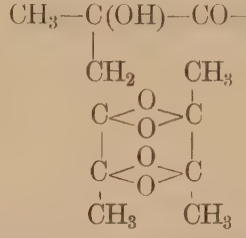
Diesem Amidoxim müßte die Formel:



zukommen, und es müßte der Beckmannschen Umlagerung fähig sein. Dies ist auch in der Tat der Fall, und man erhält nach der Umlagerung Benzoylharnstoff:

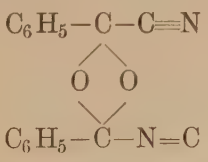
Durch alle diese Reaktionen ist also sicher nachgewiesen, daß die beiden Cyangruppen nicht gleichwertig sind, und zwar verhält sich eine davon wie ein normales Nitril. Da die andere sich auch als Blausäure abspalten

läßt, muß man annehmen, daß sie als Isonitril vorhanden ist. Die Bindung zwischen den beiden Molekülhälften dürfte durch doppelte Sauerstoffbrücke hergestellt sein. Welcher Art diese Brücke ist — ob ätherartig oder peroxydartig —, wird sich nicht direkt beweisen lassen. Die letztere ist jedoch von vornherein höchst unwahrscheinlich, und es sprechen auch keine Eigenschaften des Cyanids für eine derartige Bindung. Dagegen hat die Annahme einer doppelten Sauerstoffbrücke nichts Befremdendes: Es sei z. B. an die Konstitution des trimolekularen Diacetyls [1]) hingewiesen, dem auf Grund seines gesamten Verhaltens die Formel:



zugewiesen worden ist. Es scheint danach, daß die Entstehung einer polymeren, organischen Sauerstoffverbindung besonders leicht erfolgt, wenn infolge irgend welcher Momente die Möglichkeit zur Bildung solcher Sauerstoffbrücken gegeben ist.

Es kann also dem dimolekularen Cyanid mit Wahrscheinlichkeit die Formel:

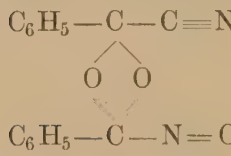


zuerteilt werden. Danach besteht also zwischen dem di- und trimolekularen Benzoylcyanid kein ersichtlicher Zusammenhang, und es ergibt sich die interessante Tatsache, daß das primär entstehende Benzoylcyanid je nach den Bedingungen in zwei sowohl in Molekulargröße wie Struktur gänzlich voneinander verschiedene Moleküle überzugehen vermag.

[1]) O. Diels u. H. Jost, Berichte **35**, 3290 [1902].

Experimenteller Teil.

Bis(benzoylcyanid),



Sowohl Wache wie Nef haben das dimolekulare Cyanid nur in geringer Ausbeute erhalten, und es wurde daher ausschließlich nach dem von Claisen im Prinzip angegebenen Verfahren dargestellt.

160 g wasserfreie Blausäure werden mit 500 g Pyridin gemischt, und die berechnete Menge (832 g) Benzoylchlorid langsam unter stetem Umrühren zugefügt. Die Reaktion findet unter großer Wärmeentwicklung statt, und es ist deshalb nötig, das Gefäß durch eine Kältemischung gut zu kühlen, um das Absieden der Blausäure zu verhindern. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich rot und erstarrt nach einigen Stunden zu einem krystallinischen Brei, der mit überschüssiger, kalter, verdünnter Schwefelsäure verrieben, abfiltriert, gut abgepresst, und mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wird. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise 440 g oder 56 % der Theorie. Es bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 95,5—96° C. (unkorr.). Wache gibt 95° C. an. Es ist leicht löslich in heißem Äther, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigäther; schwer löslich in diesen

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **53**, 693.

Lösungsmitteln in der Kälte, schwer löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl nach der Siedepunktsmethode in Aceton, in dem von Rupp[1]) modifizierten Beckmannschen Apparat, wie nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol, in dem Beckmannschen Apparat ausgeführt.

Substanz in g	Lösungsmittel in g	Siedepunktserhöhung in Graden	Gefrierpunktserniedrigung in Graden	Molekulargewicht gefunden
0,0959	10,7	0,059	—	254
0,1768	15,47	—	0,227	247

Für $(C_6H_5.CO.CN)_2$ Molekulargewicht berechnet: 262.

Verhalten des Bisbenzoylcyanids.

1. Gegen Hydroxylamin bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur.

2 g Bisbenzoylcyanid in methylalkoholischer Lösung werden mit der berechneten Menge einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (bereitet aus 1,06 g Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriummethylat (0,35 g Natrium)) eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei rot und riecht stark nach Blausäure und Benzoesäuremethylester. Nach dem Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbad bleibt eine verharzte Masse zurück, der eine einheitliche Substanz nicht entzogen werden konnte.

Läßt man die wie oben bereitete Mischung, statt sie zu erwärmen, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt gleichfalls nach kurzer Zeit der Geruch nach Blausäure und Benzoesäuremethylester auf, und man erhält schließlich denselben verharzten Rückstand wie der oben beschriebene.

Mit salzsaurem Hydroxylamin tritt, selbst beim Kochen, keine Reaktion ein.

2. Gegen Phenylhydrazin.

2 g (1 Mol.) Bisbenzoylcyanid werden mit 1,65 g (2 Mol.) frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt. Ohne daß völlige Lösung erfolgt, schlägt die Farbe in rot um, und ein Blausäuregeruch gibt sich zu erkennen. Die Mischung wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, wobei ein mit hell leuchtender Flamme brennbares Gas entweicht. Das verharzte Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit 50-prozentiger Essigsäure versetzt, und filtriert. Der braunrote Niederschlag, der so in einer Menge von etwa 1,4 g gewonnen wird, kann aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden, und zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 168° C. Es besteht aus Benzoylphenylhydrazin:

$$C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5.$$

3. Gegen Anilin.

2 g (1 Mol.) dimolekulares Cyanid werden mit der berechneten Menge 1,42 g (2 Mol.) frisch destilliertem Anilin versetzt. In der Kälte erfolgt keine Reaktion. Beim Erwarmen auf dem Wasserbad löst sich das dimolekulare Cyanid klar auf, unter Verbreitung eines Geruchs nach Blausäure. Die Farbe geht dabei durch gelb und rot in braun über; beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, der abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird. Aus Alkohol krystallisiert es in Blättchen vom Schmelzpunkt 162—163° C., Ausbeute 1,3 g. Es erweist sich als Benzanilid.

4. Gegen oxydierende Agentien.

Im Wasser suspendiertes oder in Eisessig gelöstes Bisbenzoylcyanid wird beim Einleiten von salpetriger Säure (erzeugt aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) nicht verändert.

Ein gleiches Resultat erhält man, wenn Ozon an Stelle von salpetriger Säure angewandt wird. Aus der Lösung in Chloroform erhält man beim Eindampfen das unveränderte Cyanid zurück.

Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst bei Siedetemperatur auf das Cyanid nicht ein.

Mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, geht das Dibenzoylcyanid mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist verschieden und die Schmelzpunkte liegen zwischen 168° C. und 220° C. (unter Zersetzung). Dieses Verhalten spricht für ein Gemisch von Nitrobenzoesäuren; eine einheitliche Substanz konnte nicht isoliert werden.

Einwirkung von Alkalien.

Trägt man Bisbenzoylcyanid in gekühlte, wäßrige, 5-prozentige Kalilauge ein und läßt einige Stunden in Eiswasser stehen, so wird es vollständig verseift. Die Lösung enthält dann Kaliumcyanid und Kaliumbenzoat. Beim Ansäuern fällt die Benzoesäure in der für zwei Benzoylgruppen berechneten Menge aus. In der Wärme vollzieht sich die Verseifung in sehr kurzer Zeit. Es entweicht Ammoniak, und die Lösung enthält Benzoesäure und Ameisensäure, bezw. deren Kaliumsalze.

Die Verseifung wird auch durch Kaliummethylat bewirkt. In eine verdünnte, kalte Lösung von Kaliummethylat in Methylalkohol werden 2 g Bisbenzoylcyanid eingetragen. Es tritt sofort Lösung ein, und nach kurzer Zeit werden die Kaliumsalze mit Äther ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat enthält nur geringe Mengen Kaliummethylat. Die Kaliumsalze werden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die Benzoesäure abfiltriert. Menge 1,62 g. Im Filtrat befindet sich Blausäure, die leicht am Geruch, oder durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen werden kann.

Einwirkung von verflüssigtem Chlorwasserstoff.

15 g dimolekulares Cyanid werden im Einschlußrohr mit ca. 6 ccm verflüssigtem Chlorwasserstoff 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Öffnen des Rohres wird die Salzsäure zunächst durch freiwilliges Absieden, schließlich durch Evakuieren entfernt. Es

hinterbleibt eine zähe, gelbe Masse, die, mit Methylalkohol behandelt, unter großer Wärmeentwicklung in Lösung geht. Diese Lösung riecht stark nach Benzoesäuremethylester, und scheidet beim Erkalten lange Nadeln aus, welche nach dem Abfiltrieren zur Reinigung aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 2 g. Aus dem Filtrat gewinnt man beim Eindampfen ca. 1 g Salmiak.

Für die Analyse wird die Substanz nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1096 g Substanz gaben 0,2821 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.
0,1064 g Substanz gaben 0,2742 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.
0,1414 g Substanz gaben 6,9 ccm N bei 17° C. und 750 mm Hg.
0,1197 g Substanz gaben 5,5 ccm N bei 16,2° C. und 754,2 mm Hg.
0,1040 g Substanz gaben 0,0595 g AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{10}ONCl$:		Gefunden:	
C	70,44	70,20	70,28 %
H	3,94	3,90	4,35 »
N	5,48	5,60	5,32 »
Cl	13,88	14,15	— »

Die Substanz schmilzt bei 68,5—69° C. (unkorr.). Sie löst sich leicht in Äther, warmem Alkohol und Methylalkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, und ist so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

Die Verbindung reagiert nicht mehr mit Anilin, zum Unterschied von Bisbenzoylcyanid.

Einwirkung von 37-prozentiger wäßriger Salzsäure.

10 g dimolekulares Cyanid werden im Einschlußrohr mit 8 ccm konzentrierter, wäßriger Salzsäure (37 % HCl) ca. 16 Stunden lang auf 125 – 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres werden 20 ccm Wasser zugegeben, worauf ein großer Teil des Reaktionsproduktes in Lösung geht. Der Röhreninhalt wird auf 0° abgekühlt, filtriert, und der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Der letz-

tere besteht aus Benzoesäure, die so in einer Menge von 3,6 g erhalten wird. Diese Menge bedeutet für die Abspaltung einer Benzoylgruppe 77 % der Theorie. Im Filtrat befinden sich 3,8 g eines braunen, nach Bittermandelöl riechenden Öls, das leicht von dem wäßrigen Filtrat zu trennen ist. Der wäßrige Teil des Filtrates wird zur Trockne eingedampft, und dreimal mit Äther extrahiert. Der Rückstand nach dem Ausäthern (Menge 4,0 g, Theorie 4,07 g) besteht aus reinem Ammoniumchlorid. Der ätherische Auszug wird eingedampft, und liefert ca. 1 g Mandelsäure (vom Schmelzpunkt 118°), die durch die Analyse identifiziert wurde:

Analyse:

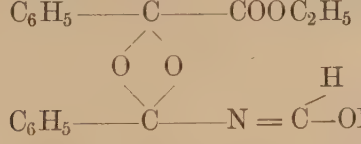
0,1101 g Substanz gaben 0,2546 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.

	Ber. für $C_8H_8O_3$:	Gefunden:
C	63,13	63,07
H	5,30	5,83.

Mit reiner Mandelsäure gemischt, zeigt sie keine Schmelzpunktsdepression.

Das braune Öl enthält keinen Stickstoff, und nur sehr wenig Bittermandelöl. Aus allen Lösungsmitteln scheidet es sich wieder als Öl ab, und zerfällt beim Destillieren in Benzoesäure und Bittermandelöl. Es ist wahrscheinlich Benzoylameisensäure, die durch Benzoesäure und Bittermandelöl verunreinigt ist. Das Verhalten beim Destillieren weist jedenfalls auf diese Säure hin.

Darstellung des Äthylesters.



10 g Bisbenzoylcyanid werden in ca. 50 ccm absolutem Äthylalkohol suspendiert, das Gefäß mit einer Kältemischung gut gekühlt, und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit darf sich dabei nicht erwärmen. Nach etwa 12—18-stündigem Stehen, zweckmäßig in Eiswasser, ist das dimere Cyanid in Lösung gegangen, und zu-

gleich hat die Ausscheidung von Ammoniumchlorid angefangen, die etwa in vier Tagen beendet ist. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in ca. 600 ccm Eiswasser gegossen. Der Ester scheidet sich hierbei zunächst als zähe, weiße Masse ab, wird aber nach etwa zwei Stunden krystallinisch, und kann direkt abfiltriert werden. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen 11,75 g oder 95 % der Theorie. Das Filtrat liefert beim Eindampfen 2,0 g Salmiak (Theorie 2,04 g).

Zur Reinigung wird die Substanz einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, aus dem sie in langen, prismatischen Säulen erhalten wird, und bei 120° getrocknet.

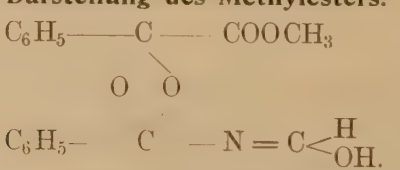
Analyse:

0,1043 g Substanz gaben 0,2530 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.
0,1175 g Substanz gaben 0,2849 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
0,2677 g Substanz gaben 10 ccm N bei 19° und 759 mm Hg.

Ber. für $C_{18}H_{17}O_5N$:		Gefunden:	
C	66,02	66,15	66,13 %
H	5,24	5,80	5,35 »
N	4,28	4,30	— »

Die Substanz schmizt scharf bei 143,5° (unkorr.). Sie löst sich leicht in warmem Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, Chloroform; in allen diesen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich in der Kälte; sehr schwer löslich in Benzol und in siedendem Wasser und Äther; in kaltem Wasser und Petroläther so gut wie unlöslich.

Darstellung des Methylesters.



Der Methylester wird auf analoge Weise wie der Äthylester dargestellt, doch dauert die Abscheidung des Salmiaks in diesem Falle etwa sieben Tage. Obwohl diese Substanz einige Stunden bei 160—165° getrocknet wurde, ließ sich das eine Molekül Wasser nicht abspalten.

Analyse:

0,1225 g Substanz gaben 0,2922 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.
0,1301 g Substanz gaben 5,62 ccm N bei 22,5° und 754 mm Hg.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_5N$:		Gefunden:
C	65,15	65,05 %
H	4,83	4,75 »
N	4,47	4,87 »

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in Form schön ausgebildeter, rhombischer Säulen vom Schmelzpunkt 183° (unkorr.). Die Ausbeute ist ebenfalls quantitativ, aber beträgt nur 87 % der Theorie, da der Methylester etwas löslicher ist, als der Äthylester.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Äthylesters ähnlich, doch ist der Methylester etwas leichter löslich.

Anlagerung von Phenylisocyanat an den Äthylester.

9 g des Äthylesters werden mit 5 g (etwas mehr als die berechnete Menge) Phenylisocyanat kurze Zeit zum Sieden erhitzt, und dann 12 Stunden im Exsiccator sich selbst überlassen, wobei das Reaktionsprodukt meistens vollständig krystallinisch wird, zuweilen aber zu einer gelben, gummiartigen Masse erstarrt, die erst beim Verreiben mit Alkohol krystallisiert. Das krystallinische Produkt wird direkt abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen, und bei 100° getrocknet. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, und bei 100° getrocknet.

Analyse:

0,1800 g Substanz gaben 10 ccm N bei 16,5° und 745,5 mm Hg.
0,1637 g Substanz gaben 0,4045 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

Ber. für $C_{25}H_{22}O_6N_2$:		Gefunden:
C	67,24	67,39 %
H	4,97	5,22 »
N	6,28	6,35 »

Die Substanz bildet kleine, abgeschnittene Säulen, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 163 164° (unkorr.) schmelzen.

Sie ist leicht löslich in heißem Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther, Methyl- und Äthylalkohol:

schwer löslich in kaltem Äthyl-, noch schwerer löslich in kaltem Methylalkohol, und so gut wie unlöslich in Äther und Wasser.

Anlagerung von Phenylisocyanat an den Methylester.

Diese Verbindung wird auf eine ganz analoge Weise wie die eben beschriebene, gleichfalls in quantitativer Ausbeute, erhalten.

Für die Analyse wurde die Substanz aus Aceton umkrystallisiert und bei 160° getrocknet.

Analyse:

0,1106 g Substanz gaben 0,2682 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.
0,2251 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 21° und 762 mm Hg.

Ber. für $C_{24}H_{20}O_6N_2$:		Gefunden:
C	66,64	66,14 %
H	4,66	4,39 »
N	6,48	6,51 »

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 201° (unkorr.). Er krystallisiert aus Aceton in schönen, vierseitigen Täfelchen mit abgeschliffenen Kanten und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Äthylesterderivat, nur ist das letztere in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich.

Verseifung des Äthylesters mit Kaliummethylat.

2,5 g des Äthylesters in etwa 40 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einer Lösung von Kaliummethylat (0,5 g Kalium) in Methylalkohol versetzt. Die Mischung bleibt kurze Zeit klar, dann färbt sie sich gelb, und scheidet bald einen krystallinischen Niederschlag ab. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Fällung vollständig, und die Lösung wieder farblos geworden. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wird der Niederschlag abfiltriert. Er besteht aus benzoylameisensaurem Kalium, aus welchem durch Ansäuern und Ausäthern die Benzoylameisensäure vom Schmelzpunkt 63—64° gewonnen werden kann, Die Menge des Niederschlages beträgt 1,24 g oder 86 % der Theorie.

Das alkoholische Filtrat vom benzoylameisensauren Kalium wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand dreimal mit Äther erschöpft. Der ätherische Auszug liefert beim Eindampfen 0,45 g Benzamid. Der beim Ausäthern zurückgebliebene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Dieser ätherische Auszug ergibt 0,2 g Benzoesäure. Um die Ameisensäure nachzuweisen, behandelt man etwa 6 g des Äthylesters mit Kalummethylat, dampft bis zur Trockne ein, versetzt das Gemisch der Kaliumsalze mit verdünnter Schwefelsäure, und destilliert. Im Destillat läßt sich die Ameisensäure mittels Quecksilberchlorid nachweisen.

Bei der Verseifung des Äthylesters entstehen also nebeneinander: Benzoylameisensäure, Benzamid und Ameisensäure. Die geringe Menge Benzoesäure entstammt dem primär gebildeten Benzamid.

Spaltung des Phenylisocyanatadditionsproduktes.

6 g des oben beschriebenen Additionsproduktes werden in eine Lösung von 1,05 g Kalium in 60 ccm Methylalkohol eingetragen, wobei eine klare, fast farblose Lösung entsteht. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich das benzoylameisensaure Kalium ab. Man dampft auf die Hälfte ein, versetzt mit ca. 200 ccm Äther, wodurch sämtliche Kaliumsalze abgeschieden werden, und filtriert. Das Filtrat liefert beim Eindampfen 1,7 g Benzoesäuremethylester und 0,2 g eines in monoklinen Prismen krystallisierenden Körpers vom Schmp. 146°, welcher durch die Analyse als Phenylharnstoff erkannt wurde.

Die Menge der oben erhaltenen Kaliumsalze beträgt 5,45 g. Diese werden in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers und Trocknen erhält man 3,51 g. Man behandelt dieses Gemisch mit kaltem Wasser, wodurch die Benzoylameisensäure gelöst wird, und filtriert. Der Niederschlag, den man so in einer Menge von etwa 1,8 g erhält, wird zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, und im Lufttrockenschrank bei 160° getrocknet.

Analyse:

0,1057 g Substanz gaben 0,2497 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.
0,1453 g Substanz gaben 0,3423 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.
0,0990 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 14,5° C und 741 mm Hg.
0,1605 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 15,5° C und 762,5 mm Hg.

Ber. für $C_8H_7O_2N$:		Gefunden:
C	64,40	64,43, 64,25 %
H	4,74	4,33, 3,93 »
N	9,40	9,38, 9,37 »

Die Substanz krystallisiert in sechsseitigen Blättchen, die den Schmp. 198° (unkorr.) zeigen. Sie ist löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther; schwer löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser, und so gut wie unlöslich in Petroläther. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkalien, unter Bildung eines Kaliumsalzes, und wird aus diesem Salz durch Säuren wieder abgeschieden. Sie zeigt deutlich die Eisenchloridreaktion, und ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. Das Molekül zerfällt erst nach 50stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 100°. Man erhält als Spaltungsprodukte Anilin und eine bei etwa 73° schmelzende, stickstofffreie, chlorhaltige Säure, die aus ihrem Kaliumsalz durch Säuren als Öl abgeschieden wird.

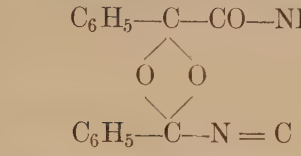
Die verschiedenen Eigenschaften der Verbindung weisen darauf hin, daß sie höher molekular ist. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepuntsmethode in Aceton, ausgeführt in dem von Rupp modifizierten Beckmannschen Apparat, zeigten, daß der Substanz die dimolekulare Formel zukommt.

Substanzmenge in g	Menge des Lösungsmittels in g	Erhöhung in Graden	Mol.-Gew. gefunden
0,2852	9,97	0,155	308
0,1811	9,32	0,108	316

Ber. für $(C_8H_7O_2N)_2$.
Mol.-Gew. 298.

Über die Struktur dieses Spaltungsprodukts konnte bis jetzt ein klares Bild nicht gewonnen werden.

Einwirkung von Jodwasserstoff.
Darstellung des Amids:



12 g Bisbenzoylcyanid werden mit 22 ccm Jodwasserstoff (spez. Gewicht 1,196) und 5 ccm H_2O behandelt. In der Kälte tritt keine Reaktion ein. Beim Erwärmen auf ca. 80° färbt sich die Mischung braun, darnach wird die Farbe wieder hell, und das Reaktionsprodukt erstarrt. Es wird auf Ton abgepreßt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6 g.

Für die Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1418 g Substanz gaben 0,3556 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
0,2356 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei 21,5° und 755,2 mm Hg.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	68,54	68,39 %
H	4,32	4,71 »
N	10,00	9,91 »

Aus Äthylalkohol erhält an die Substanz in Form großer rhombischer Prismen vom Schmp. 174—177° (unter Zersetzung). Sie ist in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Essigäther in der Wärme löslich, schwer löslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte; in Benzol, Chloroform, Äther und Wasser so gut wie unlöslich.

Einwirkung von ätherischer Salzsäure.

10 g Bisbenzoylcyanid werden in ca. 50 ccm absolutem Äther suspendiert, das Gefäß mit einer Kältemischung gekühlt, und getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. In ungefähr einer Stunde ist alles gelöst, und nach 12-stündigem Stehen hat sich ein in schön ausgebildeten rhombischen Prismen krystallisirender Körper vollständig ab-

geschieden. Er wurde direkt abfiltriert, mit Äther ausgewaschen, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 10,5 g oder 98 % der Theorie. Diese Substanz zeigt den Schmp. 182—183° (unkorr.) ohne Zersetzung. Da beim Umkrystallisieren der Schmelzpunkt herabgedrückt wird, wurde die Substanz ohne weitere Reinigung analysiert.

Analyse:

0,0848 g Substanz gaben 0,2110 g CO_2 und 0,0351 g H_2O.
0,0967 g Substanz gaben 0,2404 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.
0,3005 g Substanz gaben 26,35 ccm N bei 20,4° und 760,2 mm Hg.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	68,54	67,86, 67,80 %
H	4,32	4,63, 4,63 »
N	10,00	10,06 »

Wie die Analyse zeigt, ist diese Substanz identisch mit dem durch Jodwasserstoff erhaltenen Produkt. Auch zeigt eine Mischung dieser beiden Substanzen keine Schmelzpunktsdepression.

Das durch Jodwasserstoff erzeugte Produkt (vom Schmp. 174—177°) schmilzt nach kurzer Behandlung mit ätherischer Salzsäure bei 182—183°.

Die Substanz wird durch alkoholische Salzsäure nicht verändert und liefert kein Amidoxim. Dieses Verhalten beweist also, daß eine Nitrilgruppe nicht mehr vorhanden ist.

Verseifung und Spaltung des Amids.

$$C_6H_5—C—CO.NH_2$$

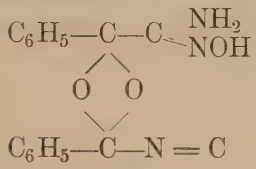
$$\begin{array}{c} O \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5—C—N=C \end{array}$$

5 g des soeben beschriebenen Amids werden mit 35 ccm 5-prozentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur so lange (ca. 10—14 Stunden) geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Diese Lösung – die stark nach Blausäure riecht — wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, gleich darauf mit überschüssigem Natriumcarbonat alkalisch gemacht, und dann dreimal mit Äther extrahiert, (A). Der Rückstand nach dem Ausäthern wird mit verdünnter Schwe-

felsäure von Neuem angesäuert und wiederum mit Äther ausgezogen. (B). Dieser ätherische Auszug (B) liefert beim Verdampfen 2,05 g Benzoesäure oder 94 % der Theorie. Die Blausäure kann durch die Berliner-Blau-Reaktion nachgewiesen werden.

Der erste ätherische Auszug (A) liefert nach dem Verdampfen des Äthers 2,4 g (94 % der Theorie) eines krystallinischen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff, bei 90—91° schmilzt, und identisch mit Benzoylameisensäure-amid ist, denn beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt er Ammoniak, und nach dem Ansäuern und Extrahieren erhält man Benzoylameisensäure vom Schmelzpunkt 63—64°.

Darstellung des Amidoxims.



Eine Lösung von 14 g Bisbenzoylcyanid in etwa 50 ccm Methylalkohol wird sehr vorsichtig — ohne daß Krystallisation eintritt — auf —3° abgekühlt, und mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (bereitet aus 5,2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,60 g Natrium) versetzt. Die Flüssigkeit bleibt noch kurze Zeit klar, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen Krystallen ab. Man läßt zwei Stunden in Eiswasser stehen, filtriert ab, wäscht mit Methylalkohol und dann mit Äther aus. Ausbeute 14 g. Der Körper ist sehr unbeständig, und zersetzt sich z. B. schon beim Kochen mit Alkohol. Zur Analyse wurde er vorsichtig aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert, und mit Äther ausgewaschen.

Analyse:

0,1294 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 16,5° und 757,5 mm Hg.
0,0563 g Substanz gaben 7,0 ccm N bei 21,2° und 762 mm Hg.
0,1115 g Substanz gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.
0,1332 g Substanz gaben 0,3162 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
C	65,06	65,06, 64,74 %
H	4,44	4,36, 4,55 »
N	14,24	14,24, 14,19 »

Das Amidoxim krystallisiert in kurzen, rechteckigen Prismen, die bei 181° C. unter Aufschäumen und Zersetzen schmelzen.

Es ist schwer löslich in kochendem Wasser, und so gut wie unlöslich in Äther und Petroläther, dagegen löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die wäßrige Lösung zeigt die Eisenchloridreaktion. Die Substanz ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich, und gibt mit Säuren Salze. Diese Reaktionen sind charakteristisch für Amidoxime.

Behandelt man das Amidoxim mit rauchender Salzsäure, so erhält man ein unbeständiges salzsaures Salz, das in der Säure unlöslich ist. Dieses Salz ist spielend leicht löslich in Alkohol und wird nur beim Einengen der Lösung wieder gewonnen. Man erhält es auf diese Weise in Form kleiner Prismen; beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt die Substanz bei 170° sich gelb zu färben, wird immer dunkler, und zersetzt sich vollständig unter Aufschäumen bei 280°.

Wenn man das aus Alkohol umkrystallisierte, salzsaure Salz mit Wasser erwärmt, so geht es für einen Augenblick in Lösung, dann scheidet sich ein Produkt ab, das chlorfrei und mit dem Amidoxim identisch ist. Dieses Produkt zeigt nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmelzpunkt 190° ohne Zersetzung, der als der Schmelzpunkt des reinen Amidoxims anzusehen ist.

Acetylverbindung des Amidoxims,

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N-O-CO-CH_3.\end{matrix}$$

$$C_6H_5-C-N=C$$

1 g des Amidoxims wird mit etwa 3 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, und

das Reaktionsprodukt direkt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ.

Analyse:

0,1020 g Substanz gaben 0,2406 g CO_2 und 0,0418 g H_2O.
0,1389 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 17° C. und 759 mm Hg.
0,1089 g Substanz gaben 12 ccm N bei 18,5° C. und 754,5 mm Hg.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:	
C	64,07	64,33	— %
H	4,48	4,58	— »
N	12,47	12,29	12,64 »

Aus Alkohol erhält man diese Substanz in schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 158° C. Sie ist schwer löslich in Benzol, so gut wie unlöslich in Äther und Wasser, löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme, schwer löslich in der Kälte.

Diese Acetylverbindung zerfällt bei der Behandlung mit 5-prozentiger Kalilauge quantitativ in Benzoesäure, Blausäure und einen in langen, seidenartigen Nadeln bei 91° C. schmelzenden Körper, dem wahrscheinlich die Formel:

$$C_6H_5-CO-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N-O-CO-CH_3\end{matrix}$$

zukommt.

Spaltung des Amidoxims unter Bildung von Benzoylformamidoxim.

$$C_6H_5-CO-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NOH\end{matrix}.$$

6 g Amidoxim werden mit 100 ccm 5-prozentiger Kalilauge 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei eine klare, rote, stark nach Blausäure riechende Lösung entsteht. Diese Lösung wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert —, wobei die Farbe verschwindet, — und gleich darauf mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, wodurch wieder eine rote Lösung entsteht. Diese wird viermal ausgeäthert, und der Äther verdampft. Der Rückstand nach dem Vertreiben des Äthers beträgt 1,25 g und wird zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, umgelöst, und bei 100° C. getrocknet (A).

Die ausgeätherte, alkalische Lösung wird jetzt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und die abgeschiedene Benzoesäure mit Äther extrahiert. Menge der Benzoesäure 3,76 g. Blausäure läßt sich in dem sauren Rückstand leicht nachweisen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz (A):

0,1161 g Substanz gaben 0,2478 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,1216 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 16° C. und 760 mm Hg.

Ber. für $C_8H_8O_2N_2$:		Gefunden:
C	58,51	58,21 %
H	4,91	5,05 »
N	17,08	17,00 »

Sie krystallisiert in kurzen, flachen, quadratischen Prismen, und schmilzt bei 133,5—134° C.; leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigäther, schwer löslich in Benzol und Chloroform, und so gut wie unlöslich in Petroläther.

Diese Substanz zeigt alle charakteristischen Reaktionen der Amidoxime in noch höherem Maße wie das oben beschriebene Amidoxim.

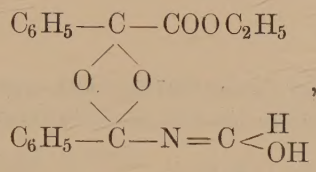
Beckmannsche Umlagerung des Benzoylformamidoxims in Benzoylharnstoff.

0,5 g Benzoylformamidoxim werden in etwa 10 ccm absolutem Äther gelöst, und nach und nach mit 0,6 g Phosphorpentachlorid behandelt. Darauf wird der Äther abgetrieben und der Rückstand mit Eis verrieben. Hierbei verwandelt sich der breiige Rückstand in einen festen Körper, der aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 214° erhalten wird. Ausbeute 0,35 g. Der Schmelzpunkt bleibt unverändert, wenn diese Substanz mit Benzoylharnstoff gemischt wird:

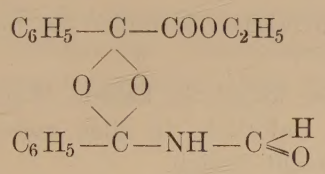
Wenn man das Amidoxim von der Formel $C_{16}H_{13}O_3N_3$ (Seite 29) mit der Beckmannschen Lösung behandelt, so erhält man nur das auf Seite 30 beschriebene salzsaure Salz des Amidoxims.

Anhang.

Es erschien nicht ausgeschlossen, daß die Synthese des Äthylesters,



aus Benzoylameisensäureäthylester und Formylbenzamid gelingen würde, da es anzunehmen ist, daß der Ester auch nach der tautomeren Formel:



reagieren könnte. Es zeigt sich jedoch, daß diese beiden Substanzen sich nicht kondensieren lassen; weder beim Erhitzen der beiden Substanzen für sich, noch in alkoholischer Salzsäure, in Piperidinlösung, oder in Diäthylaminlösung, ließ sich eine Kondensation bewerkstelligen.

Das Formylbenzamid, $C_6H_5.CO.NH.COH$, wurde synthetisch dargestellt.

Darstellung des Formylbenzamids.

In einer Mischung von 4,5 g Formamid in 40 g Pyridin, die mit einer Kältemischung gekühlt ist, werden 14,05 g Benzoylchlorid allmählich eingetragen. Nach zweistündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in überschüssige verdünnte Schwefelsäure von 0° gegossen, wobei sich das Formylbenzamid als Öl abscheidet.

Das abgeschiedene Öl wird der Flüssigkeit durch dreimaliges Ausäthern entzogen, der ätherische Auszug zur Entfernung der Benzoesäure mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers

erhält man etwa 8 g eines in schönen, langen Nadeln krystallisierenden Körpers.

Für die Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1179 g Substanz gaben 0,2785 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.
0,0806 g Substanz gaben 6,3 ccm N bei 16,5° C. und 768 mm Hg.

Ber. für $C_8H_7O_2N$:		Gefunden:
C	64,40	64,42 %
H	4,74	4,99 »
N	9,40	9,21 »

Im Röhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz bei 112° C. (unkorr.).

Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, und in Petroläther so gut wie unlöslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Beim Kochen mit Wasser wird sie in Benzoesäure und Formamid verseift.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im November 1906 begonnen und im März 1908 zu Ende geführt.

Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer erlaube ich mir an dieser Stelle meinen ergebensten Dank für das mir bewiesene Wohlwollen auszudrücken. Hrn. Prof. Dr. O. Diels fühle ich mich für die Anregung zu dieser Arbeit und die unausgesetzte liebenswürdige Unterstützung während ihrer Ausführung zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Albert Pillow, wurde als Sohn des Kaufmanns Henry Pillow und seiner Frau Harriet, geb. Fairman, am 21. Februar 1886 in Yarroweyah (Victoria-Australien) geboren, und in der evangelischen Religion erzogen. Zuerst besuchte ich die Staatsschule zu Geelong, und später das „Geelong College", das ich Weihnachten 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich wurde dann als Student der Melbourne Universität immatrikuliert. Ostern 1904 kam ich an die Universität Berlin, wo ich mich hauptsächlich dem Studium der Chemie widmete. Im Juli 1906 bestand ich die Verbandsprüfung. Die Promotionsprüfung fand am 9. Juli 1908 statt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Branca, Blasius, Claisen, O. Diels, Drude, E. Fischer, Gabriel, Jahn, Lasson, Neesen, Philippi, Riehl, Stock, Warburg.